

Doc. 1-1 on ss 12 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Emulsified fuels contg. additives - enable redn. of pollutant gas emissions and consumption of fuel when burnt

Patent Number : WO9318117

International patents classification : C10L-001/32

• Abstract :

WO9318117 A The emulsified fuel comprises specific amts. of fuel and water plus a combination of additives consisting of specific amts. of sorbitan oleate- polyalkylene glycol and alkyl phenol ethoxylate. Also claimed is a method for reducing emission of pollutant gases from combustion of the fuel together with redn. of fuel consumption, and a procedure and appts. for prepn. of the emulsified fuel.

The appts. comprises a reservoir (12), contg. the liq. hydrocarbon which feeds a primary static mixer (16) and is pre-mixed (via (20)) with the additive mixt. The effluent from the mixer is linked to a second mixer (30) with prior addn. of water from a reservoir (40). The prepd. emulsion is then stored. The fuel may be a diesel oil, petrol, kerosene, fuel oil or coal dust. It is present in a proportion of 65-95%, the balance of the compsn. (5-35%) being water.

Pref. additives are sorbitan sesqui-oleate, polyethylene glycol, and nonyl phenol ethoxylate. The amts. of each are 0.05-0.25% wt. ADVANTAGE - The compsns., on combustion, show a considerable redn. of pollutant gaseous emissions and an improvement in combustion efficiency. The latter is important in consideration of the increasing use of fossil fuel reserves. The invention produces stable emulsions, which are easily prepared by in-line static mixer, they are stable at normal ambient temps. for at least 4 months. (Dwg.1/1)

EP-630398 B An emulsified combustible specific quantities of fuel and an assembly of additives in a minor quantity, said combustible containing from 5 to 35% by weight of water, the assembly of additives being present in a proportion of 0.1% by weight minimum, preferably from 0.1% to 1.5% by weight, and essentially composed of specific quantities of sorbitan oleate, polyalkylene-glycol and alkylphenol ethoxylate. (Dwg.0/1)

• Publication data :

Patent Family : WO9318117 A1 19930916 DW1993-38 C10L-001/32 40p * AP: 1993WO-FR00229 19930309 DSNW: AU BB BG BR CA CZ FI HU JP KP KR LK MG MN MW NO NZ PL RO RU SD SK UA US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL OA PT SE
FR2688225 A1 19930910 DW1993-46 C10L-001/32 14p AP: 1992FR-0003069 19920309

AU9337559 A 19931005 DW1994-05 C10L-001/32 FD:

Based on WO9318117 AP: 1993AU-0037559 19930309

EP-630398 A1 19941228 DW1995-05 C10L-001/32 Fre FD:

Based on WO9318117 AP: 1993EP-0918743 19930309; 1993WO-FR00229 19930309 DSR: BE DE ES FR GB IT NL

EP-630398 B1 19970521 DW1997-25 C10L-001/32 Fre 15p FD:

Based on WO9318117 AP: 1993EP-0918743 19930309; 1993WO-FR00229 19930309 DSR: BE DE ES FR GB IT NL

DE69310901 E 19970626 DW1997-31 C10L-001/32 FD: Based

on EP-630398; Based on WO9318117 AP: 1993DE-6010901

19930309; 1993EP-0918743 19930309; 1993WO-FR00229

19930309

ES2106363 T3 19971101 DW1997-50 C10L-001/32 FD: Based

on EP-630398 AP: 1993EP-0918743 19930309

Priority n° : 1992US-0929889 19920811; 1992FR-0003069

19920309

Covered countries : 41

Publications count : 7

Cited patents : EP-195155; EP-212351; EP-301295; SE8406646;

FR2470153; US4877414 1.Jnl.Ref; 2.Jnl.Ref

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (ECOT-) ECOTEC SARL

(ECOT-) ECOTEC FRANCE SARL

Inventor(s) : GARNIER J; MIRIEL C; MIRIEL CVR

• Accession codes :

Accession N° : 1993-303441 [38]

Sec. Acc. n° CPI : C1993-135187

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A05-H01B A12-T03A

H06-B

Derwent Classes : A95 H06

• Update codes :

Basic update code :1993-38

Equiv. update code :1993-46; 1994-05;

1995-05; 1997-25; 1997-31; 1997-50





⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑤① Int. Cl. 8:
C 10 L 1/32

⑥⑦ EP 0 630 398 B1

⑩ DE 693 10 901 T 2

②① Deutsches Aktenzeichen:	693 10 901.7
⑥⑧ PCT-Aktenzeichen:	PCT/FR93/00229
⑥⑧ Europäisches Aktenzeichen:	93 818 743.1
⑥⑦ PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 93/18117
⑥① PCT-Anmeldetag:	9. 3. 93
⑥⑦ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	16. 9. 93
⑥⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	28. 12. 94
⑥⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	21. 5. 97
⑥⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	22. 1. 98

DE 693 10 901 T 2

③① Unionspriorität:

9203069 09.03.92 FR
929889 11.08.92 US

⑦③ Patentinhaber:

Ecotec France S.A.R.L., Wissous, FR

⑦④ Vertreter:

Beetz und Kollegen, 80538 München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

⑦② Erfinder:

GARNIER, Jean »El President« Carretera de Cadiz,
E-29680 Estepona, ES; MIRIFI, Carlos Villa Roma,
San Roque E-Cadiz, ES

⑤④ »Treibstoffe in Emulsionsform«

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 693 10 901 T 2

EP 0 630 398

Allgemeine Erläuterungen zur Erfindung

1. Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein verbesserte Treibstoffe in Emulsionsform sowie entsprechende Verfahren zur Verringerung des Brennstoffverbrauchs und des Ausstoßes an gasförmigen Schadstoffen, die von der Verbrennung von Brennstoffen herrühren, wobei die Treibstoffe zum überwiegenden Teil (mehr als 50 Gew.-%) aus Brennstoff sowie aus Wasser und einer Kombination von Additiven besteht. Die Erfindung betrifft insbesondere Treibstoffe wie oben beschrieben, bei denen es die Kombination von Additiven, die aus gegenüber dem Brennstoff geringeren Mengen Sorbitanoleat, Polyalkylenglykol und ethoxyliertem Alkylphenol besteht, erlaubt, den Ausstoß gasförmiger Schadstoffe, wie Kohlenmonoxid, beträchtlich zu verringern, wobei ferner die Effizienz der Verbrennung verbessert wird.

2. Beschreibung des Standes der Technik

Das Problem der Verschmutzung der Atmosphäre wird in praktisch sämtlichen Ländern der Welt mit steigender Sorge beobachtet. Die Luftverunreinigung stellt nicht nur eine Gesundheitsgefährdung dar, sondern ruft auch das Auftreten von saurem Regen und dementsprechend eine Verunreinigung von Seen und Flüssen hervor. Eine der Hauptquellen für diese Luftverschmutzung, und insbesondere der Luftverschmutzung durch CO, NO_x und/oder SO_x, liegt in der Verbrennung von Brennstoffen. Die Auspuffgase von Dieselmotoren sowie die Abgase von mit Heizöl betriebenen Heizkesseln stellen eine wichtige Quelle für die Luftverschmutzung dar, insbe-

96-51.077 EP-SF-Bk

- 2 -

sondere in den entwickelteren Ländern, in den Vereinigten Staaten, Europa und Asien.

In der Vergangenheit wurden zahlreiche Versuche zur Verbesserung hinsichtlich der mit der Luftverschmutzung verbundenen Probleme unternommen, wobei der wichtigste Versuch die Verwendung von katalytischen Wandlern und anderen Vorrichtungen bei Kraftfahrzeugen und Autobussen war. Diese Techniken erlauben eine wirksame Absenkung des in der Diskussion stehenden Schadstoffniveaus, stellen jedoch keine vollständige Problemlösung dar. In der Tat führten die umfangreichen durchgeführten Forschungen noch immer nicht zu Brennstoffen oder Motoren, die nur ein Minimum an Schadstoffemissionen erzeugen.

In der Veröffentlichung PCT WO 86/00333 ist die Zusammensetzung von Treibstoffen beschrieben, die zur Verbesserung der Verbrennungswirksamkeit und daher zur Erzielung eines verringerten Brennstoffverbrauchs vorgesehen sind. Die in dieser Veröffentlichung beschriebenen Treibstoffe enthalten Brennstoff-Wasser-Emulsionen, die polyolefinische Additive enthalten. Diese Veröffentlichung, die sich mit der Brennstoffeinsparung beschäftigt, betrifft allerdings in keiner Weise die Frage einer Begrenzung der Luftverschmutzung.

In der Patentschrift US 4 877 414 ist die Zusammensetzung von Emulsionstreibstoffen beschrieben, bei denen relativ hohe Mengen an grenzflächenaktiven Mitteln sowie α -Olefine und Alkylbenzole verwendet werden. Die nach diesem Patent hergestellten Produkte werden aufgrund der eingesetzten Mengen an Additiven, die als zur Erzielung des angestrebten Ergebnisses wesentlich bezeichnet sind, als sehr teuer angesehen. Darüber hinaus zeigt sich bei den Emulsionen die Tendenz zu raschem Brechen, insbesondere, wenn sie niedri-

- 3 -

gen Temperaturen unterworfen sind. Es wurden Versuche unternommen, Benzin unter Verwendung der in diesem Patent am günstigsten erscheinenden Formulierung zu emulgieren, wobei festgestellt wurde, daß sich die Emulsion innerhalb einer Stunde zersetzte. Ähnliche Versuche zur Emulgierung von Dieselöl mit Hilfe dieser Formulierung führten zu einer Emulsion, die innerhalb einer Stunde bei niedriger Umgebungstemperatur zum Brechen kam.

Die Chemical Abstracts-Publikation Nr. 138513x bezieht sich auf ein japanisches Patent JP 52-69909, das einen Treibstoff in Emulsionsform offenbart, der Sorbitansesquiöleat und Nonylphenolpolyethylenglykolether als Emulgatoren enthält (Teilchendurchmesser $\leq 20 \mu\text{m}$, mittlerer Teilchendurchmesser $\approx 10 \mu\text{m}$). In dieser Druckschrift wird lediglich die Kombination dieser beiden Additive angegeben. Sie beschreibt nicht, daß ferner Polyalkylenglykol (PEG) als Additiv für den Treibstoff in Emulsionsform eingesetzt werden kann. Der in diesem JP-Patent beschriebene Nonylphenolpolyethylenglykolether ist nämlich in keiner Weise mit PEG vergleichbar. Diese Kombination von lediglich zwei Additiven führt nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen hinsichtlich der Verringerung der Schadstoffemission und des Brennstoffverbrauchs.

Darüber hinaus ist es im Hinblick auf die steigende Ausnutzung der Erdölreserven vorteilhaft, den Brennstoffverbrauch wenn möglich abzusenken. Von den Fachleuten wurden zahlreiche Versuche zur Entwicklung von Brennstoffadditiven mit dieser Zielsetzung durchgeführt, die jedoch in keinem Falle erfolgreich waren.

- 4 -

Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung löst die oben angeführten Probleme und ermöglicht die Erzielung erheblich verbesserter Treibstoffe in stabiler Emulsionsform, mit denen sich die durch die Verbrennung erzeugten Schadstoffe beträchtlich verringern lassen und die ferner die Realisierung erheblicher Einsparungen hinsichtlich des effektiven Brennstoffverbrauchs ermöglichen. Nach dem allgemeinen Konzept enthalten die erfindungsgemäßen Treibstoffe in Emulsionsform spezielle Mengen Brennstoff und Wasser sowie eine Kombination von Additiven in demgegenüber geringerer Menge. Diese Kombination von Additiven umfaßt, und enthält vorzugsweise im wesentlichen, spezielle Mengen an Sorbitanoleat, Polyalkylenglykol und ethoxyliertem Alkylphenol. Die Treibstoffe können sehr schnell mit einfachen hintereinandergeschalteten statischen Mischern und einer Zugabeeinrichtung hergestellt werden und bleiben bei allen normalen Umgebungstemperaturen während mindestens 4 Monaten stabil.

Im einzelnen betrifft die Erfindung einen Treibstoff in Emulsionsform, der spezielle Mengen Brennstoff und eine Kombination von Additiven in demgegenüber geringerer Menge umfaßt und 5 bis 35 Gew.-% Wasser und mindestens 0,1 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Gew.-% der Kombination von Additiven enthält, die im wesentlichen aus speziellen Mengen Sorbitanoleat, Polyalkylenglykol und ethoxyliertem Alkylphenol besteht.

Durch die vorliegende Erfindung können optimale Treibstoffe hergestellt werden, die aus 65 bis 95 Gew.-% Brennstoff (z.B. Dieselöl, Benzin, Kerosin, Masut, Kohlenstaub) und 5 bis 35 Gew.-% Wasser bestehen. Die optimale Kombination von Additiven stellt 0,1 bis 0,5 Gew.-% des fertigen Treib-

- 5 -

stoffs in Emulsionsform dar. Die optimale Kombination von Additiven kann ferner ein Metalloxid, wie Magnesiumoxid, sowie ein Brennstoff-Mischhilfsmittel, wie Dieselöl Nr. 2, enthalten, um das Vormischen der Komponenten der Additivkombination zu erleichtern. Nach anderen Ausführungsformen der Erfindung kann die Kombination von Additiven ferner neben den vorstehend beschriebenen bevorzugten Bestandteilen Toluol und Alkylbenzole enthalten.

Mit den erfindungsgemäßen Treibstoffen durchgeführte Versuche ergaben, daß eine erhebliche Verringerung des Ausstoßes an gasförmigen Schadstoffen sowie eine Verringerung des Brennstoffverbrauchs erzielt werden konnten.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

In Fig. 1 ist eine optimale Vorrichtung schematisch dargestellt, mit der die erfindungsgemäßen Treibstoffe in Emulsionsform erzeugt werden können.

Beschreibung der optimalen Ausführungsform

In Fig. 1 ist eine Vorrichtung 10 dargestellt, die bevorzugt zur Herstellung erfindungsgemäßer Treibstoffe in Emulsionsform herangezogen wird. Die Vorrichtung 10 besteht aus einem Brennstofftank 12, der so ausgebildet ist, daß er einen flüssigen Brennstoff, wie etwa Dieselöl, aufnehmen kann. Der Brennstofftank 12 ist über die Leitung 14 mit einem ersten statischen Mischer 16 verbunden. In der Leitung 14 ist stromauf vom statischen Mischer 16 ein Rückschlagventil 18 installiert. Eine Leitung 20 ist zur Zuführung der Additive mit einem Rückschlagventil 22 und einer Pumpe 24 ausgerüstet und mit einem Additivtank 26 verbunden und steht zwischen dem Rückschlagventil 18 und dem Mischer 16

- 6 -

mit der Leitung 14 in Verbindung. Der Additivtank 26 enthält die gewünschte Kombination von Additiven.

Der Mischer 16 ist ausgangsseitig mit einer Leitung 28 verbunden, die am anderen Ende mit einem zweiten statischen Mischer 30 verbunden ist. In der Leitung 28 befindet sich, wie dargestellt, ein Rückschlagventil 32. Eine Leitung 34 zur Einspeisung von Wasser steht zwischen dem Rückschlagventil 32 und dem Mischer 30 mit der Leitung 28 in Verbindung. Die Leitung 34 weist ein Rückschlagventil 36 und eine Pumpe 38 auf und ist mit einem Wassertank 40 verbunden. Der Mischer 36 mündet ausgangsseitig in einen (nicht dargestellten) Lagerbereich, der zur Lagerung des fertigen Treibstoffs in Emulsionsform dient.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Treibstoffe in Emulsionsform ist es bevorzugt, die Kombination der Additive vor dem Zusatz des Wassers gut mit dem Brennstoff zu vermischen. Wenn die Reihenfolge dieser Verfahrensschritte umgekehrt wäre, bestünde bei den erhaltenen Produkten das Risiko der Instabilität. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß der statische Mischer so gebaut sein und so betrieben werden soll, daß Innendrucke von mindestens 10 kg/cm² erzeugt werden. Sämtliche Bestandteile mit Ausnahme des Brennstoffs werden bei Umgebungstemperatur eingesetzt; so befindet sich beispielsweise der flüssige Brennstoff allgemein auf einer Temperatur von etwa 18 bis 20 °C, obgleich sich das Produkt im Laufe der Behandlung zumindest leicht erwärmt. Es ist ferner erforderlich, ein bakterienfreies Wasser einzusetzen, um die Langzeit-Lagerstabilität des Endprodukts zu verbessern. Es ist insbesondere bevorzugt, den Brennstoff vor der Zugabe leicht zu erwärmen. Der Brennstoff soll bis auf eine Temperatur von etwa 30 bis 60 °C und vorzugsweise auf etwa 40 °C erwärmt werden. Die

- 7 -

mittlere Teilchengröße der fertigen Emulsion soll 0,01 mm oder weniger betragen, um bestmögliche Ergebnisse zu erzielen.

Die in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung wird hinsichtlich der Produktionseffizienz als optimal angesehen; es ist jedoch auch möglich, entsprechende Treibstoffe in Emulsionsform mit einem System herzustellen, das nur einen einzigen Mischer sowie eine geeignete Einrichtung zur Rückführung des Brennstoff/Additiv-Gemischs mit Hilfe des Mixers unter Zusatz von Wasser aufweist. Dieser Typ einer Mischereinheit wurde zur Herstellung der in dieser Beschreibung erläuterten Testtreibstoffe herangezogen; der verwendete statische Mischer besaß eine Länge von 250 mm und einen Nenndurchmesser von 25 mm und enthielt insgesamt neun statische Innenelemente.

Wie oben angegeben kann eine große Vielzahl von Brennstoffen zur Verwirklichung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. So können flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Benzine, Dieselöle, Kerosine und Masut, praktisch beliebiger Zusammensetzung oder beliebigen Typs verwendet werden. Darüber hinaus kann auch Kohlenstaub in ebenso wirksamer Weise eingesetzt werden, wie dies bei flüssigen Brennstoffen der Fall ist. Wenn eine Kombination von Additiven, die im wesentlichen aus Sorbitanoleat, Polyalkylenglykol und ethoxyliertem Alkylphenol besteht, eingesetzt wird, soll der Brennstoffanteil 65 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Treibstoffs in Emulsionsform, vorzugsweise etwa 75 bis 89 Gew.-% und noch bevorzugter etwa 84 Gew.-% betragen. Wenn eine verwendete Additivkombination neben den oben angegebenen Bestandteilen noch Toluol und Alkylbenzol enthält, soll der Brennstoffanteil 65 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Treibstoffs in Emulsionsform,

- 8 -

vorzugsweise etwa 75 bis 85 Gew.-% und noch bevorzugter etwa 79 Gew.-% betragen. In allen Fällen soll das Wasser 35 bis 85 Gew.-% und vorzugsweise etwa 10 bis 30 Gew.-% und noch bevorzugter etwa 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Treibstoffs in Emulsionsform, ausmachen.

Die erfindungsgemäße Kombination von Additiven muß zumindest spezielle Mengen an Sorbitanoleat, Polyalkylenglykol und ethoxyliertem Alkylphenol in gegenüber dem Brennstoff geringerer Menge enthalten. Bei einer erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die Kombination von Additiven ferner ein Metalloxid und eine gegenüber dem Brennstoff geringere Menge eines Brennstoff-Mischhilfsmittels. Diese vollständige Kombination von Additiven muß im Treibstoff in Emulsionsform in einem Mengenanteil von mindestens 0,1 Gew.-% vorliegen und vorzugsweise in einem Mengenanteil von 0,1 bis 1,5 Gew.-%. Beim optimalen Treibstoff liegt die Kombination der Additive in einem Mengenanteil von 0,1 bis 0,5 Gew.-% vor. Bei einer anderen Ausführungsform enthält die Kombination von Additiven ein aromatisches Toluolprodukt und ein Alkylbenzol; diese Kombination soll in einem Mengenanteil von etwa 0,077 Gew.-%, bezogen auf den Treibstoff in Emulsionsform, und vorzugsweise in einem Mengenanteil von etwa 0,077 bis 1,5 Gew.-% vorliegen. Der optimale Treibstoff mit diesem Additivtyp enthält etwa 1 Gew.-% Additivkombination.

Das vorzugsweise ausgewählte Sorbitanoleat ist Sorbitansesqui-oleat; es können jedoch auch andere Oleate eingesetzt werden. Bevorzugtes Polyalkylenglykol ist Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 300 bis 500, vorzugsweise PEG 300 (es können jedoch auch andere Glykole, wie Polypropylenglykol und Polybutylenglykol, eingesetzt werden). Dabei ist es bevorzugt, unter den ethoxylierten

Alkylphenolen ein ethoxyliertes Alkylphenol mit etwa 4 bis 15 Ethylenoxidgruppen pro Molekül auszuwählen; der Alkylteil soll etwa 6 bis 22 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 8 bis 9 Kohlenstoffatome aufweisen. Das einzige bevorzugte ethoxylierte Alkylphenol ist ethoxyliertes Nonylphenol, das etwa 9,5 Ethylenoxidgruppen pro Molekül enthält. Es ist ferner bevorzugt, Magnesiumoxid als Metalloxid und Dieselöl Nr. 2 als Brenn-Mischhilfsmittel einzusetzen.

In der nachstehenden Tabelle sind die optimalen Bestandteile zur Erzielung eines erfindungsgemäßen Treibstofftyps in Emulsionsform sowie die allgemeinen und die optimalen Mengenanteile dieser Bestandteile aufgeführt.

Tabelle 1

Bestandteil	Optimaler Bestandteil/ optimale Bestandteile	Mengenanteil allgemein (Gew.-%)	Optimaler Mengenanteil (Gew.-%)
Brennstoff	Dieselöle, Benzine, Kerosine, Masut, Kohlenstaub	84,7	79
Wasser	Wasser	5-35	15
Sorbitanoleate	Sorbitan- sesquioleat	0,05-0,25	0,09
Polyalkylen- glykol	Polyethylen- glykol	0,05-0,25	0,09
ethoxyliertes Alkylphenol	ethoxyliertes Nonylphenol (9,5 mol Ethy- lenoxid)	0,05-0,25	0,09
Metalloxid	Magnesiumoxid	0,001-0,010	0,003
Brennstoff- Mischhilfs- mittel	Dieselöl Nr. 2	0,010-0,040	0,027

-10-

Hinsichtlich der Kombination der Additive ist es bevorzugt, daß das Sorbitanoleat, das Polyalkylenglykol sowie auch das ethoxylierte Alkylphenol jeweils etwa 0,1 bis 0,5 Gew.-% ausmachen; falls ein Brennstoff-Mischhilfsmittel Verwendung findet, kann es in einem Mengenanteil von etwa 0,05 bis 0,15 Gew.-% vorliegen; das ggf. eingesetzte Metalloxid liegt in einem Mengenanteil von etwa 0,001 bis 0,03 Gew.-% vor.

Die nachstehende Tabelle zeigt für eine andere erfindungsgemäße Ausführungsform, bei der die Kombination von Additiven ein aromatisches Toluolprodukt und ein Alkylbenzol enthält, die optimalen Bestandteile sowie die allgemeinen und die optimalen Mengenanteile dieser Bestandteile.

Tabelle 2

Bestandteil	Optimaler Bestandteil/ optimale Bestandteile	Mengenanteil allgemein (Gew.-%)	Optimaler Mengenanteil (Gew.-%)
Brennstoff	Dieselöle, Benzine, Kerosine, Masut, Kohlenstaub	65-95	79
Wasser	Wasser	5-35	20
Alkylbenzol	Dialkylbenzole M 355-385	0,03-0,075	0,05
Aromatische Toluolprodukte	Toluol	0,05-0,15	0,10
Sorbitanoleate	Sorbitan- sesquioleat	0,20-0,26	0,25
Polyalkylen- glykol	Polyethylen- glykol	0,20-0,25	0,23
ethoxyliertes Alkylphenol	ethoxyliertes Nonylphenol (9,5 mol Ethy- lenoxid)	0,20-0,27	0,24
Metalloxid	Magnesiumoxid	0,02-0,04	0,03
Brennstoff- Mischhilfs- mittel	Dieselöl Nr. 2	0,07-0,12	0,10

-11-

In den nachstehenden Beispielen sind bevorzugte Treibstoffe in Emulsionsform sowie mit erfindungsgemäß hergestellten Treibstoffen erhaltene Versuchsergebnisse beschrieben.

Beispiel 1

Bei diesem Versuch wurde ein mit Masut betriebener Heizkessel, der zur Erzeugung von Heißluft zur Trocknung von Ziegeln diente, mit der Zielsetzung getestet, sein Kontaminationsniveau zu kontrollieren, wobei erfindungsgemäße Treibstoffe in Emulsionsform und insbesondere mit einer Kombination von Additiven wie in Tabelle 1 aufgeführt eingesetzt wurden. Im normalen Betrieb arbeitete der Heizkessel mit zwei Brennern, die automatisch in Abhängigkeit von den geforderten Temperaturen geregelt wurden (mit der Möglichkeit der manuellen Regelung). Der Heizkessel arbeitete normalerweise im 24-Stunden-Betrieb und verbrauchte im Mittel etwa 52 kg Masut pro Stunde. Ein Punkt zur Probenentnahme befand sich in der Abgasleitung, die einen rechteckigen Querschnitt und einen Durchmesser von 0,24 m aufwies.

Die Versuche wurden während vier aufeinanderfolgender Tage durchgeführt; die Vorfälle, die bei der Probennahme auftraten, werden später beschrieben; die Ergebnisse sind in der zugehörigen Tabelle zusammengefaßt.

Die für diese Versuche herangezogene Additivkombination bestand aus Sorbitanscsquioleat, 0,30 %; Polyethylenglykol, 0,3 %; ethoxyliertem Nonylphenol (9,5 mol Ethylenoxid), 0,30 %; Magnesiumoxid, 0,01 %; Dieselöl Nr. 2, 0,09 %, wobei sämtliche angegebenen Mengenanteile gewichtsbezogen sind. Zur Erzeugung des Additivs wurden diese Stoffe einfach gemischt. Die kompletten Treibstoffe wurden nach dem

-12-

oben beschriebenen Verfahren und mit der Vorrichtung von Fig. 1 erzeugt.

Erster Tag

Es wurden drei Proben analysiert, während der Kessel mit normalem Masut betrieben wurde (Kontrollversuche). Bei der ersten Probennahme arbeitete der Heizkessel mit zwei Brennern, während bei der zweiten und dritten Probennahme nur ein einziger Brenner in Betrieb war.

Um 15:25 Uhr wurde der Heizkessel, der zu diesem Zeitpunkt mit zwei Brennern arbeitete, mit einem Treibstoff in Emulsionsform versorgt, der aus 17 % Wasser, 0,3 % Additiven und Rest Masut bestand (Mengenanteile gewichtsbezogen). Nach einer Übergangsperiode wurden um 17:00 Uhr die Verbrennungsparameter ermittelt; sie sind in der zugehörigen Tabelle unter "Probennahme Nr. 4/erster Tag" aufgeführt.

Zweiter Tag

Es wurden zwei Proben während der Verwendung von Masut ohne Additiv (Kontrollversuche) entnommen, wobei zwei Brenner in Betrieb waren; danach wurde um 16:40 Uhr der gleiche Treibstoff in Emulsionsform, wie er am ersten Tag verwendet worden war, in den Heizkessel eingeführt. Um 18:15 Uhr wurden durch Probennahme die Verbrennungsparameter ermittelt; die festgestellten Ergebnisse sind in der Tabelle unter "Probennahme Nr. 3/zweiter Tag" aufgeführt.

Dritter Tag

Im Verlaufe dieses Tages wurden drei Proben entnommen, wobei ein erster Treibstoff in Emulsionsform, der 15 % Wasser

-13-

enthielt, und dann ein zweiter Treibstoff in Emulsionsform, der 20 % Wasser enthielt, verwendet wurden; die beiden Treibstoffe enthielten 0,3 % des oben angegebenen Additivs. Die Ergebnisse wurden allerdings wegen Abschaltungen des Heizkessels nicht als verwertbar angesehen. Am Ende des dritten Tages wurden vier Probennahmen durchgeführt: Zwei, während der Heizkessel mit einem Treibstoff in Emulsionsform betrieben wurde, der aus 17 % Wasser, 0,3 % Additiven und Rest Masut bestand, und zwei mit einem Treibstoff in Emulsionsform, der 10 % Wasser, 0,3 % Additive und Rest Masut enthielt. Während dieser Versuche arbeitete der Heizkessel mit zwei Brennern; um 17:45 Uhr wurde der Heizkessel jedoch abgeschaltet, und die Einspritzdüsen wurden gegen saubere Einspritzdüsen ausgetauscht. Um 19:15 Uhr mußten die neuen Einspritzdüsen gereinigt werden. Bei der Reinigung wurde im Tank, auf dem Filter für das Masut sowie im gesamten Einspritzkreis Serin gefunden.

Vierter Tag

Während dieses Tages wurde ein Treibstoff in Emulsionsform, der 5 % Wasser und 0,3 % Additive, Rest Masut, enthielt, bei den beiden ersten Probennahmen getestet. Anschließend wurde der Heizkessel mit einem Treibstoff in Emulsionsform betrieben, der 20 % Wasser und 0,3 % Additive, Rest Masut, enthielt; bei diesem Treibstoff wurden zweimal Proben genommen. Um 13:00 Uhr wurde der Heizkessel abgeschaltet und das Filter für das Masut gereinigt, worauf zwei weitere Probennahmen für Kontrollversuche vorgenommen wurden.

Die obigen Erläuterungen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 3

Tag	Proben- nahme	Uhr- zeit	Teilchen mg/Nm ³	SO ₂ mg/Nm ³	NO ₂ mg/Nm ³	CO ppm	O ₂ - %	CO ₂ - %	Feuch- tigkeit	Opazität Bd. 1	Temp. °C	Bemerkungen
1	1	10:50	183	2456	-	300-50	16,0-8,0	3,8-8,0	6,4	4	187	Kontrollversuch
	2	11:50	481	1364	120	600	16,6	3,2	5,3	6	190	Kontrollversuch
	3	12:50	571	1274	118	594	16,5	3,2	5,2	6	187	Kontrollversuch
2	4	18:00	182	2228	130	700-100	17,0-9,0	2,8-8,1	8,9	3	190	Additive 0,3 %, Wasser 17 %
	1	12:30	298	2099	125	350-65	16,0-8,0	3,6-10,0	7,5	4	175	Kontrollversuch
	2	13:35	295	1946	120	400-48	16,0-8,0	3,6-10,0	7,4	4	180	Kontrollversuch
	3	18:15	348	1834	123	300-58	16,0-9,0	3,2-8,0	9,0	4	180	Additive 0,3 %, Wasser 17 %
3	1	17:10	283	2335	-	560-100	16,0-9,0	3,8-9,0	12,0	4,5	187	Additive 0,3 %, Wasser 17 %
	2	18:00	194	1590	-	350-70	16,0-11,0	3,4-7,0	13,0	6-7	196	Additive 0,3 %, Wasser 17 %
	3	20:15	163	2020	197	194-100	16,0-11,0	3,5-7,0	7,5	3	184	Additive 0,3 %, Wasser 10 %
	4	21:10	171	2001	195	171-60	16,0-11,0	3,3-7,0	7,4	4	184	Additive 0,3 %, Wasser 10 %
4	1	09:40	184	2200	-	190-63	16,0-10,0	0,1-8,2	8,0	4	190	Additive 0,3 %, Wasser 5 %
	2	10:10	198	2340	142	193-70	16,0-10,0	8,0-8,3	8,1	3-4	195	Additive 0,3 %, Wasser 5 %
	3	11:15	186	2181	-	200-80	16,5-10,5	3,3-7,3	12,0	4,5	193	Additive 0,3 %, Wasser 20 %
	4	12:05	183	2251	140	200-70	16,5-10,5	3,0-7,3	12,0	6,5	194	Additive 0,3 %, Wasser 20 %
	5	15:00	203	1980	330	160-70	16,0-9,3	3,5-9,0	7,0	3	187	Kontrollversuch
	6	16:30	238	1940	325	150-65	16,0-9,0	3,6-9,0	7,1	3	190	Kontrollversuch

-15-

Die vorstehende Tabelle bestätigt, daß die Verwendung der Additive die Emission von teilchenförmigem Material in der Abgasleitung verbessert, die bis auf etwa 25 % verringert wird, verglichen mit den Ergebnissen der Kontrollversuche. Eine deutliche Verringerung der Opazität (nach Bacharach) kann allerdings nicht bestätigt werden, die aufgrund der Verringerung der Emission von teilchenförmigem Material und unverbrannter Stoffe logisch wäre. Dies wird einer höheren Feuchte der Abgase bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Treibstoffe in Emulsionsform mit Additiven zugeschrieben; das Vorliegen von Wasser beeinträchtigt die Wirksamkeit des Filters.

Das Vorliegen der erfindungsgemäßen Additive verbessert ferner die SO_2 -Emissionen, allerdings in einem Ausmaß, das von den Betriebsbedingungen des Heizkessels selbst abhängt. Daher wurde keine Schlußfolgerung hinsichtlich einer Verringerung des SO_2 -Anteils getroffen; allerdings wurden Verringerungen von 10 bis 35 % bei den günstigsten Probennahmen festgestellt.

Im Verlauf der drei ersten Versuchstage war die Wirkung der Additive auf die NO_2 -Emissionen nicht signifikant und variierte in Abhängigkeit von den Verbrennungsbedingungen des Heizkessels. Am letzten Tag wurde eine Verringerung des NO_2 von 40 % ermittelt.

Es wurde festgestellt, daß die Temperatur der Abgase gelegentlich höher war, wenn Additive eingesetzt wurden; ferner wurde eine beträchtliche Verringerung des Kohlenmonoxids in einigen Fällen festgestellt (40 bis 45 %). Auch in diesem Fall lassen es die wechselnden Betriebsbedingungen des

-16-

Heizkessels nicht zu, definitive Schlüsse bezüglich der Verringerung des CO zu ziehen.

Beispiel 2

Bei diesem Versuch wurde der Brennstoffverbrauch des in Beispiel 1 beschriebenen Heizkessels getestet. Während des gesamten Versuchs wurden die folgenden Parameter konstant gehalten: Brenntemperatur, obere Flamme 138 °C, untere Flamme 139 °C; Pumpendruck 24 kg; Einspritzdruck 19 kg; Brennstofftemperatur 57 °C.

Um einen geeigneten Vergleich ziehen zu können, wurde der Heizkessel während 1 h mit normalem Masut, ohne Additive und ohne Wasserzusatz, betrieben. Der Verbrauch an Masut betrug 71,3 kg. Diese Menge dient als Bezugsgröße für sämtliche Berechnungen und Analysen, die anhand von Treibstoffen in Emulsionsform mit Additiven durchgeführt wurden.

Ferner wurden drei getrennte Treibstoffe in Emulsionsform getestet, die 5 %, 10 % bzw. 15 % Wasser sowie die in Beispiel 1 beschriebenen Additive enthielten; die Treibstoffe in Emulsionsform wurden wie oben beschrieben und mit der Vorrichtung von Fig. 1 erzeugt. In der nachstehenden Tabelle sind die Bestandteile jedes Treibstoffs in Emulsionsform aufgeführt; sie zeigt die Ergebnisse der Verbrauchsversuche. In der Tabelle bezeichnen die Überschriften "Anfangsmenge" die Treibstoffmenge, die zur Verfügung stand, und "Restmenge" die Restmenge an Treibstoff, die sich nach einer Versuchsdauer von 1 h noch im Brennstofftank 12 befand (der Versuch mit Treibstoff Nr. 3 dauerte wegen Problemen bei der Einspritzpumpe nur 52 min).

Tabelle 4

Masut	Additive	Wasser	Anfangs- menge	Restmenge	Verbrauch	Wasser- abzug	Effektiver Nettover- brauch
75 kg	0,250 kg	4 kg	74,2 kg	6,7 kg	67,5 kg	3,375 kg	64,125 kg
72 kg	0,250 kg	8,0 kg	76,2 kg	9,2 kg	67,0 kg	6,7 kg	60,3 kg
68,0 kg	0,250 kg	12 kg	73,3 kg	15,4 kg	56,9 kg	9,848 kg	55,802 kg

Tabelle 5

Fahrzeug	Opazität		
	Gasöl A (ppm)	Treibstoff in Emulsionsform (ppm)	Verringerung (%)
Citroen	4,3	0,3	93
Seat Terra 1	5,1	0,8	84,3
Magirus	5,5	1,2	78,2
Caterpillar	6,4	1,2	81,3

In einem weiteren Versuch wurde ein Ford Scorpio von 1990 mit bleifreiem Benzin mit einer Octan-Zahl von 97 sowie einem Treibstoff in Emulsionsform getestet, der die in Tabelle 2 aufgeführten optimalen Bestandteile enthielt und bei dem als Brennstoffbestandteil der gleiche Typ von bleifreiem Benzin Verwendung fand. Der Ausstoß an Kohlenmonoxid änderte sich von 20 ppm beim normalen Benzin auf 0,3 ppm mit dem Treibstoff in Emulsionsform, was eine Verringerung von 98,5 % darstellt. In einem weiteren Versuch mit einem anderen Ford-Kraftfahrzeug, der zum Vergleich von normalem bleifreiem Benzin mit einem Treibstoff in Emulsionsform, der 20 % Wasser enthielt und aus bleifreiem Benzin hergestellt war, diente, änderte sich der Kohlenmonoxidgehalt von 7,5 ppm auf 0,25 ppm. Dies stellt eine Verringerung von 96,7 % dar.

Ferner wurde ein Panda von 1991 mit bleifreiem Normalbenzin mit einer Octan-Zahl von 97 sowie einem Vergleichstreibstoff getestet, der die optimale erfindungsgemäße Treibstoffemulsion mit 20 % Wasser darstellte. Der beim Versuch mit dem Normalbenzin ermittelte Kohlenmonoxidgehalt betrug 7,3 ppm; dieser Wert fiel mit dem Treibstoff in Emulsions-

-20-

form auf 0,3 ppm. Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen betrug für das normale Benzin 270 ppm und für den Treibstoff in Emulsionsform 32 ppm.

Ferner wurde eine Dieselölemulsion, die 20 % Wasser enthält und nach der in Tabelle 2 aufgeführten erfindungsge-
mäßigen Formulierung erzeugt war, mit einem Ford-Diesellast-
wagen getestet. Bei diesem Versuch wurde eine flexible Ver-
bindung zwischen dem Auspuffrohr des Lastwagens und seinem
Luftleinlaß hergestellt; der Motor arbeitete entsprechend
unter Verwendung seiner eigenen Abgase. Der Motor wurde
vier Tage ohne Unterbrechung in Betrieb gehalten, wobei
periodisch Treibstoff in Emulsionsform zugegeben wurde.
Nach diesem Versuch wurde eine sehr kleine Konzentration an
Kohlenmonoxid im Abgas festgestellt; hierzu wurde angenom-
men, daß Luft in der Emulsion eingeschlossen war. Ein Ver-
gleichsversuch wurde unter Verwendung von normalem Dieselöl
anstelle des Treibstoffs in Emulsionsform durchgeführt; in
diesem Fall blieb der Motor nach einer kurzen Betriebsdauer
stehen. Bei neuerlicher Verwendung des Treibstoffs in Emul-
sionsform blieb der Motor nicht stehen.

Für einen Versuch mit einem Heizkessel wurde ein Industrie-
heizkessel vom Typ Ferroli Modell 1256 verwendet, wobei ein
Vergleich zwischen normalem Masut Nr. 5 und einer Emulsion
dieses Masuts mit 20 % Wasser sowie den oben in Tabelle 2
aufgeführten Additiven vorgenommen wurde. Der Bacharach-
Index (ASTM D 1500) der Abgase änderte sich von 5,2 auf
1,4. Der Anteil der Kohlenwasserstoffe im Abgas, der
135 mg/m³ betrug, verringerte sich auf ein so niedriges Ni-
veau, daß keine Meßwerte mehr erhalten werden konnten. Die
Vorheiztemperatur des Treibstoffs in Emulsionsform wurde um
26 % verringert, während die mit dem Treibstoff in Emuloi-
onsform ermittelte Flammentemperatur nur um 5 °C ver-

ringert war. Durch Öffnen des Lufteinlasses des Heizkessels konnte allerdings die Temperatur um 10 °C erhöht werden. Die Anteile an NO_x , NO_2 und Kohlenmonoxid wurden ebenfalls gemessen: Der NO_x -Gehalt wurde bei dem Treibstoff in Emulsionsform im Vergleich mit dem normalen Brennstoff um 25 % verringert; der CO-Anteil wurde um 69 % verringert; der Anteil an NO_2 änderte sich von 505 mg/m^3 auf 176 mg/m^3 beim Treibstoff in Emulsionsform. Die Dampferzeugung durch den Heizkessel erhöhte sich im Mittel um 15 % beim Treibstoff in Emulsionsform im Vergleich mit dem normalen Brennstoff. Der Treibstoff in Emulsionsform erlaubte schließlich die Erzielung einer bedeutenden Brennstoffeinsparung, die im Mittel 28 % betrug.

EP 0 630 398

PATENTANSPRÜCHE

1. Treibstoff in Emulsionsform, der spezielle Mengen Brennstoff und eine Kombination von Additiven in dem gegenüber geringerer Menge umfaßt und 5 bis 35 Gew.-% Wasser und mindestens 0,1 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Gew.-% der Kombination von Additiven enthält, die im wesentlichen aus Sorbitanoleat, Polyalkylenglykol und ethoxyliertem Alkylphenol in speziellen Mengen besteht.
2. Treibstoff nach Anspruch 1, bei dem der Brennstoff unter Dieselölen, Benzin, Kerosinen, Masut und Kohlenstaub ausgewählt ist.
3. Treibstoff nach Anspruch 1, bei dem das Sorbitanoleat Sorbitansesquioleat ist.
4. Treibstoff nach Anspruch 3, bei dem das Sorbitansesquioleat in einem Mengenanteil von 0,05 bis 0,25 Gew.-% vorliegt.
5. Treibstoff nach Anspruch 3, bei dem das Sorbitansesquioleat in einem Mengenanteil von 0,20 bis 0,25 Gew.-% vorliegt.

6. Treibstoff nach Anspruch 1, bei dem das Polyalkylen-glykol Polyethylenglykol ist.
7. Treibstoff nach Anspruch 6, bei dem das Polyethylen-glykol in einem Mengenanteil von 0,05 bis 0,25 Gew.-% vorliegt.
8. Treibstoff nach Anspruch 6, bei dem das Polyethylen-glykol in einem Mengenanteil von 0,20 bis 0,25 Gew.-% vorliegt.
9. Treibstoff nach Anspruch 1, bei dem das ethoxylierte Alkylphenol ethoxyliertes Nonylphenol ist.
10. Treibstoff nach Anspruch 9, bei dem das ethoxylierte Alkylphenol in einem Mengenanteil von 0,05 bis 0,25 Gew.-% vorliegt.
11. Treibstoff nach Anspruch 9, bei dem das ethoxylierte Nonylphenol in einem Mengenanteil von 0,20 bis 0,25 Gew.-% vorliegt.
12. Treibstoff nach Anspruch 1, bei dem die Kombination von Additiven ferner spezielle, untergeordnete Mengen eines aromatischen Toluolprodukts und eines Alkylben-zols enthält.
13. Treibstoff nach Anspruch 12, bei dem das aromatische Toluolprodukt Toluol umfaßt.

14. Treibstoff nach Anspruch 13, bei dem das Toluol in einem Mengenanteil von 0,05 bis 0,15 Gew.-% vorliegt.
15. Treibstoff nach Anspruch 12, bei dem das Alkylbenzol aus einem Gemisch von Dialkylbenzolen mit einem Molekulargewicht von 355 bis 385 besteht.
16. Treibstoff nach Anspruch 15, bei dem das Gemisch von Dialkylbenzolen in einem Mengenanteil von 0,03 bis 0,075 Gew.-% vorliegt.
17. Verfahren zur Verringerung des Ausstoßes an gasförmigen Schadstoffen, die von der Verbrennung von Brennstoffen herrühren, und/oder zur Verringerung des Brennstoffverbrauchs, das folgende Schritte umfaßt:
 - Mischen einer bestimmten Menge Brennstoff mit einer Kombination von Additiven und Herstellung eines Treibstoffs in Emulsionsform aus dem erhaltenen Gemisch, der 5 bis 35 Gew.-% Wasser enthält,
 - wobei die Kombination von Additiven in einem Mengenanteil von 0,1 bis 1,5 Gew.-% vorliegt und im wesentlichen aus Sorbitanoleat, Polyalkylenglykol und ethoxyliertem Alkylphenol in speziellen Mengen besteht,und
 - Durchführung der Verbrennung des Gemischs.

10. Verfahren zur Herstellung des Treibstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombination der Additive vor dem Zusatz des Wassers vollständig mit dem auf eine Temperatur von 30 bis 60 °C erwärmten Kohlenwasserstoff gemischt wird, wobei die Mischoperationen in einem statischen Mischer unter einem Innendruck von mindestens $5 \cdot 10^5$ Pa durchgeführt werden und die Mischungsbestandteile mit Ausnahme des Kohlenwasserstoffs bei Umgebungstemperatur eingesetzt werden.

EP 0 630 3

26

Fig. 1